

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-512688

(P2000-512688A)

(43) 公表日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) IntCl. ¹	識別記号	P I	チーコード* (参考)
B 2 2 F 1/00		B 2 2 F 1/00	Q
			J
			C
9/00		9/00	A
C 0 4 B 35/56		C 2 2 C 29/08	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-500834
 (86) (22) 出願日 平成9年6月4日 (1997.6.4)
 (86) 翻訳文提出日 平成10年12月4日 (1998.12.4)
 (86) 国際出願番号 PCT/US97/09680
 (87) 国際公開番号 WO97/46497
 (87) 国際公開日 平成9年12月11日 (1997.12.11)
 (31) 優先権主張番号 08/657, 988
 (32) 優先日 平成8年6月4日 (1996.6.4)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), CA, CN, JP, K R, MX

(71) 出願人 オーエムジー アメリカズ, インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国, オハイオ 44113, クレブランド, スウィート 3800, パブリックスクエア 50
 (72) 発明者 ダンミード, スティーブン ディー,
 アメリカ合衆国, ミシガン 48642, ミッドランド, イースト アコム レーン 3708
 (72) 発明者 ロマノフスキー, マイケル ジェイ,
 アメリカ合衆国, ミシガン 48420, クリオ, クラリオン ストリート 509
 (74) 代理人 弁理士 三宅 正夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 金属炭化物-VIII族金属粉末およびその製造法

(57) 【要約】

遷移金属炭化物およびVIII族金属の別々の粒子からなる遷移金属炭化物-VIII族金属粉末であって：粒子の実質的に全てが最大限0.4μmのサイズを有しており；遷移金属炭化物はタングステン、チタン、タンタル、モリブデン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、クロム、これらの混合物および固溶体から成る群の炭化物から選択され；そしてVIII族金属は鉄、コバルト、ニッケル、これらの混合物および固溶体からなる群より選択される。該粉末は、炭素の最終原料（例えば、アセチレンブラック）、VIII族金属原料（例えば、Co₃O₄）、および微粒子先駆体からなる混合物を、温度1173Kないし1773Kで遷移金属炭化物-VIII族金属粉末を形成するに十分な時間加熱することにより製造される。ここにおいて、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末の遷移金属炭化物を形成するように炭化物先駆体の少なくとも25重量%を炭化する。微粒子先駆体は一般に2.5重量%より少ない酸素を含有すると共に、例えば遷移金属（例えば、V）、低原子価遷移金属炭化物（例えば、V₂C）の炭化により遷移金属炭化物（例えば、VC）-VIII族金属粉末を生成するよ

うな化合物を含有する。

(2)

特表2000-512688

【特許請求の範囲】

1. 遷移金属炭化物-VIII族金属粉末の製造方法であって、

(A) 炭素の最終原料と、VIII族粉末原料と、微粒子先驱体との混合物であって、上記粉末原料は鉄、コバルト、ニッケル、またはこれらの混合物であり、上記微粒子先驱体は、タングステンを含む金属とタングステン：チタン：タンタル：モリブデン：ジルコニウム；ハフニウム；バナジウム；ニオブ；クロムおよびこれらの混合物から成る群から選ばれた遷移金属の炭化物を含む先驱体炭化物とを含むものである上記混合物を1173Kから1773Kの温度に、水素含有雰囲気の下で、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末が形成されるに十分な時間加熱することによりなり、その生成物において、上記先驱体炭化物の少なくとも25重量%が加炭され、しかも遷移金属炭化物-VIII族金属粉末が、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末の少なくとも0.25重量%ないし多くとも50重量%のVIII族金属を含むことにより成る製造方法。

2. 微粒子先驱体が以下により形成される請求項1記載の方法：

(A) 酸素を含む遷移金属化合物を炭素の還元原料と共に、非酸化かつ水素不含有の雰囲気下で、遷移金属化合物が炭化物先驱体に還元されるのに十分な時間加熱するに際し、遷移金属化合物は、タングステン、チタン、タンタル、モリブデン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、クロムおよびそれ

らの混合物からなる群より選択された遷移金属を含む。

3. 微粒子先驱体が多くとも、該先驱体の2.5重量%の酸素を含む請求項1記載の方法。

4. 微粒子先驱体が多くとも、 $0.4\mu\text{m}$ の直径の粒子のサイズを有することによりなる請求項1記載の方法。

5. 遷移金属炭化物が炭化モノタングステンであり、微粒子先驱体が炭化ジタングステン、タングステン金属および炭化モノタングستنを含む請求項1記載の方法。

6. 遷移金属炭化物-金属粉末は、粒子の数の95%が多くとも直径 $0.4\mu\text{m}$ の

(3)

特表2000-512688

サイズを有する粒子よりなる請求項1記載の方法。

7. 遷移金属炭化物-金属粉末が炭化モノタングステン-コバルト粉末である請求項6記載の方法。

8. 粒子の数の95%が少なくとも直径 $0.1\mu\text{m}$ のサイズを有する請求項7記載の方法。

9. 水素含有雰囲気が少なくとも水素1モル%を含有する請求項1記載の方法。

10. 該雰囲気がアルゴンガス中水素5モル%の混合物である請求項9記載の方法。

11. 固溶体炭化物がWC-TiC-TaCである請求項1記載の方法。

12. 鉄、コバルト、ニッケル、およびこれらの混合物からなる群より選択されたVIII族金属の酸化物が遷移金属化合物と混合されそして加熱されることよりなる請求項2記載の方法。

13. 非酸化雰囲気がアルゴンである請求項2記載の方法。

14. 工程(A)の加熱が $100\text{K}/\text{秒}$ と $100,000,000\text{K}/\text{秒}$ との間の

速度で行われる請求項2記載の方法。

15. 遷移金属炭化物-VIII族金属粉末の製造方法であって該方法は以下よりなる:

下記を含む混合物:即ち炭素の最終原料と、VIII族粉末原料と、微粒子先駆体との混合物であって、VIII族粉末原料が鉄、コバルト、ニッケルまたはこれらの混合物であり、上記先駆体はチタン;タンタル;モリブデン;ジルコニウム;ハフニウム;バナジウム;ニオブ;クロムおよびこれらの混合物から成る群から選ばれた遷移金属の炭化物を含む先駆体炭化物を含有するものである上記混合物を 1173K から 1773K の温度に、水素含有雰囲気の下で、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末が形成されるに十分な時間加熱することよりなり、その生成物において、先駆体炭化物の少なくとも25重量%が加炭され、しかも遷移金属炭化物-VIII族金属粉末が、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末の少なくとも0.25重量%ないし多くとも50重量%のVIII族金属を含有することより成る製造方法。

(4)

特表2000-512688

16. 請求項15記載の方法であって、微粒子先驱体が以下により形成される：即ち

(A) 酸素を含有する遷移金属化合物を炭素の還元原料と共に、非酸化雰囲気下で、遷移金属化合物が炭化物先驱体に還元されるのに十分な時間加熱するに際し、加熱が10,000ないし100,000,000K/秒の速度で遂行され、遷移金属化合物は、チタン、タンタル、モリブデン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、クロムおよびそれらの混合物からなる群より選択された

遷移金属を含有する。

17. 微粒子先驱体が、チタン、タンタル、モリブデン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、クロムおよびそれらの混合物からなる群より選択された遷移金属を含有する請求項15記載の方法。

18. 遷移金属炭化物-VIII族金属粉末は粒子の実質的に全てが多くとも直径0.4 μ mのサイズを有する粒子を含有する請求項15記載の方法。

19. 微粒子先驱体がVIII族金属粉末原料を含有する請求項15記載の方法。

20. 微粒子先驱体が多くとも直径0.4 μ mの粒子サイズを有することよりなる請求項15記載の方法。

21. 遷移金属炭化物粒子とVIII族金属の粒子とを有する混合物を含有する遷移金属炭化物-VIII族金属粉末であって、

粒子の数で少なくとも50%が分離しており、

粒子は最大限平均アスペクト比が1.5であり、

実質的に全ての粒子が最大限0.4 μ mの大きさであり、

遷移金属炭化物が、タングステン；チタン；タンタル；モリブデン；ジルコニウム；ハフニウム；バナジウム；ニオブ；クロムおよびこれらの固溶体からなる群より選ばれた炭化物であり、

VIII族金属は鉄、コバルト、ニッケル、およびこれらの固溶体からなる群より選ばれたものであり、

遷移金属炭化物-VIII族金属粉末は、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末の少なくとも0.25重量%、多くとも50%重量%の

(5)

特表2000-512688

VIII族金属の量含有している。

22. 粉末が炭化モノタングステン-コバルト粉末である請求項21記載の遷移金属炭化物-VIII族金属粉末。

23. 炭化モノタングステン-コバルト粉末が粉末の少なくとも1重量%のコバルト濃度を有する請求項22記載の遷移金属炭化物-VIII族金属粉末。

24. サイズが少なくとも直径 $0.1\mu\text{m}$ である請求項21記載の遷移金属炭化物-VIII族金属粉末。

25. サイズが多くとも直径 $0.2\mu\text{m}$ である請求項21記載の遷移金属炭化物-VIII族金属粉末。

26. 粉末が、粉末の多くとも0.2重量%の量の遊離炭素を含有する請求項21記載の遷移金属炭化物-VIII族金属粉末。

(6)

特表2000-512688

【発明の詳細な説明】

金属炭化物-VIII族金属粉末およびその製造法

本発明は遷移金属炭化物-VII族金属粉末および該粉末の製造法に関する。本発明は特に、炭化タングステン-コバルト粉末に関する。

金属炭化物粉末は緻密化または焼結化物の製造に使用されてきた。例えば炭化モノタングステンWCは切削材、ダイ、プラストノズル、およびドリルビットのような商品として価値のある品目の製造に有用である。このWC部材の製造には、炭化タングステン粉末をコバルトのような金属と組み合わせて、次いで、その工具を製造するときに加熱することによりWC/Co超硬合金に緻密化するのが一般的である。

金属炭化物-金属粉末の粒径が減少すると、緻密化された製品は一般的に、増加した強度や改善された対摩減性のような改善された性質を示す。しかしながら、それらの高い表面エネルギーのために、もし粒子が小さすぎると、超硬合金部分を生成するときには過大の結晶粒の成長がおこる原因となる。過大結晶粒子の成長は、強度のような性質に悪影響を及ぼす。結晶粒子成長は、結晶粒子成長阻害材、例えばVC、 Cr_3C_2 、あるいはTaC、の添加により、または狭い粒径分布を有するWCで製造を開始することにより、幾分かは制御することができる。

改善された性質を有する緻密化金属炭化物-金属産物(例えば、

増強された強度)は、金属炭化物と金属粉末の均一ブレンディングによっても一般的に達成された。粉末の均一ブレンディングは一般的に、過大結晶粒子成長および緻密化体の孔による大粒子のような欠点の少ない、より均質な微細構造をもたらす。

モノタングステン炭化物は、典型的には、金属タングステンの加炭によって生成する。金属タングステンの加炭工程は、典型的には、 $0.8\mu m$ あるいはそれ以上の粒径を有するWC粉末を生じる、なぜならこの粒子径よりも小さなW金属を製造するのが困難であるからである。タングステン金属は典型的には、合成法の限度およびタングステン粉末が発火性であることにより、この大きさより小さな粒子にすることはできない。

(7)

特表2000-512688

より均一にブレンドし、より小さなWC-コバルト粉末（即ち、WC-コバルト混合粉末）をつくる、試みた方法は以下を含む。

論文名「 Co_3O_4 添加 WO_3 からWC粉末の製造」Ushijimaら、日本金属学会誌、42巻No.9,871-875頁（1978）には、カーボンブラックの形の炭素および水素の存在で WO_3 および Co_3O_4 の炭素加熱還元（carbothermal reduction）によるWC-コバルト粉末の製造法を記載している。この方法により生成したWC-コバルト混合粉末は粒子径 $0.6\mu\text{m}$ またはそれ以上を有する。

Pollizottiら（米国特許第4,851,041号）は、トリス（エチレンジアミンコバルト）タングステンのような適当な混合金属配位化合物の還元的分解により原始的に混合した高い表面領域の反応性中間産物をもたらし、次いで CO/CO_2 ガス流中で中間化合物の加炭還元により製造されたWC-Co粉末を開示している。WC-

Co混合粉末は、ベータ $\text{CO}/\text{W}/\text{C}$ 固容体中に10ないし20nmの大きさを有するWC粒子（grains）（粒子、particles）を含むより大きな凝集体である多相複合粒子からなるものとして、記載されている。

S.TakasuはPowder Metallurgy International, 10巻, No.1,13-15頁、1978において、ロータリーキルンを使用してガス状試薬で還元および加炭によりWおよびCoの混合炭化物の還元によってWC粉末を製造する方法を開示している。混合炭化物は、最初、水素気体中で金属に還元され、次いでメタン水素ガス混合中で加炭され、そして最終的に更に水素中またはメタン・水素ガス混合気中で処理して過剰の炭素を除去し、そして $\text{W}_3\text{Co}_3\text{C}$ をWCおよびCoに変換している。均質WC-Co混合粉末は $0.4\mu\text{m}$ またはそれ以上の平均粒子径を有することが開示されている。

金属炭化物-金属粉末および該粉末の製造法であって、粉末は $0.4\mu\text{m}$ 以下の粒子径を有するものを提供することが望ましい。

本発明の第一の様相は、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末の製造方法であって該方法は以下よりなる：

炭素の最終原料と、VIII族粉末原料と、微粒子先駆体とを含有する混合物であって、上記粉末原料は、鉄、コバルト、ニッケル、またはこれらの混合物であり、上記先駆体は、タングステンを含有する金属とタングステン；チタン；タantal

(8)

特表2000-512688

；モリブデン；ジルコニウム；ハフニウム；バナジウム；ニオブ；クロムおよびこれらの混合物から成る群から選ばれた遷移金属の炭化物を含

む先驱体炭化物を含有するものである混合物を

1173Kから1773Kの温度に、水素含有雰囲気の下で、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末を形成するに十分な時間加熱することによりなり、ここにおいて、少なくとも先驱体炭化物の25重量%が加炭され、そして遷移金属炭化物-VIII族金属粉末が、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末の少なくとも0.25重量%ないし多くとも50重量%のVIII族金属の量を含有することにより成る製造方法。

本発明の第2の様相は、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末の製造方法であって該方法は以下よりなる：

炭素の最終原料と、VIII族粉末原料と微粒子先驱体とを含有する混合物であって、上記粉末原料は、鉄、コバルト、ニッケルまたはこれらの混合物であり、上記先驱体はチタン；タンタル；モリブデン；ジルコニウム；ハフニウム；バナジウム；ニオブ；クロムおよびこれらの混合物から成る群から選ばれた遷移金属の炭化物を含む先驱体炭化物を含有するものである上記混合物を

1173Kから1773Kの温度に、水素含有雰囲気の下で、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末を形成するに十分な時間加熱することによりなり、ここにおいて、少なくとも先驱体炭化物の25重量%が加炭され、そして遷移金属炭化物-VIII族金属粉末が、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末の少なくとも0.25重量%ないし多くとも50重量%のVIII族金属の量を含有することにより成る製造方

法。

本発明の第3の様相は、遷移金属炭化物およびVIII族金属の粒子を有する混合物からなる遷移金属炭化物-VIII族金属粉末であって、

ここにおいて：

- 少なくとも50%の粒子数が分離しており、
- 粒子は最大限平均アスペクト比が1.5であり、
- 実質的に全ての粒子が最大限0.4 μ mの大きさであり、

(9)

特表2000-512688

遷移金属炭化物が、タングステン、チタン、タンタル、モリブデン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、クロムおよびこれらの固溶体からなる群より選ばれた炭化物であり、

VIII族金属は鉄、コバルト、ニッケル、および、これらの固溶体からなる群より選ばれたものであり、そして

遷移金属炭化物-VIII族金属粉末は、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末の少なくとも0.25重量%、多くとも50重量%のVIII族金属の量含有している。

ここに記載された方法により製造された遷移金属炭化物-金属粉末は高硬度および高機器耐性を有する被覆および焼結体の製造に有用である。該被覆および焼結体の適当な応用は、例えば、ドリルビット、プラストノズル、ダイ、パンチおよびナイフを含む。

本発明の第1および第2の様相は、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末の製造法である。本方法は、炭素の最終原料、VIII族

金属原料および微粒子先驱体からなる混合物を、1173Kから1773Kの温度で、水素を含有する気体中で、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末を生成するに十分な時間加熱し、ここにおいて、先驱体炭化物の少なくとも25重量%が遷移金属炭化物-VIII族金属粉末の遷移金属炭化物を生成するよう炭化させる、ことよりなる。ここで、VIII族金属は鉄、コバルト、ニッケル、またはそれらの混合物である。先驱体炭化物の炭化は、小粒子径を有する粉末産物の形成において役割を果たしている信じられている。

適当なVIII族金属源はNi, CoおよびFeの金属、固溶金属、酸素含有化合物(例えば、酸化物)、窒化物および炭化物を含む。他の適当なVIII族金属源は前述のVII族金属の固溶金属および炭化物合金、およびタングステン、チタン、タンタル、モリブデン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、クロムおよびこれらの混合物からなる群より選ばれた遷移金属を含む。好ましくは、VIII族金属粉末原料は酸化物である。粉末平均粒径は好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下であり、最も好ましくは $5\mu\text{m}$ から好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上である。

(10)

特表2000-512688

混合物は、望ましくは遷移金属炭化物-VIII族金属粉末をつくるのに充分な量のVIII族金属原料を含み、該粉末は、その少なくとも0.25重量%のVIII族金属濃度を有する。望ましくは、VIII族金属原料の量は、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末を製造するに充分な量であり、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末は、VIII族金属濃度を、少なくとも0.5重量%、より好ましくは少なくとも1重量%、最も好ましくは少なくとも2重量%から多く

とも50重量%、より好ましくは多くとも30重量%、更により好ましくは多くとも20重量%、そして最も好ましくは多くとも15重量%の遷移金属炭化物-VIII族金属粉末を生産するに充分な量である。

混合物中の炭素の最終原料は、別に加えられる炭素、微粒子先駆体形成からの残余炭素またはこれらの混合物である。別に加えられる炭素は適切には、後に記載する炭素の還元原料を含む。好ましくは、別に加えられる炭素は固形微粒子炭素である。より好ましくは別に加えられる炭素はカーボンブラックであり、最も好ましくは、アセチレンブラックである。

炭素の最終原料は、混合物を加熱（反応）した後に遊離炭素を最少または全く含まない遷移金属炭化物-VIII族金属粉末を生じるような量で存在することが望ましい。最適には、化学量論量の60%から120%の範囲である。炭素の化学量論量は、微粒子先駆体（例えば WO_x ）、およびVIII族金属原料（例えば、 Co_3O_4 ）中で酸素と反応して一酸化炭素を生成する（即ち、還元反応）炭素の量であり、そしてまた微粒子先駆体中で他の還元剤、例えば水素が存在しないで遷移金属化合物（例えば、 W , W_2C , WO_x ）を所望の化学量論量の炭化物（例えば WC ）に炭化する炭素の量である、ここで「x」は燃焼分析により測定された微粒子先駆体中の酸素の量を示す。炭素を過剰の化学量論量を使用するとき、少量のあるいは全く遊離の炭素を含まない産物が、水素との反応による炭素の消失により生じ得る（例えばメタンの生成）。

第一の様相において、微粒子先駆体はタングステンを含む金属

および先駆体炭化物からなる。タングステン含有金属は適切にはタングステンあ

(11)

特表2000-512688

るいはタングステンの固溶体であり、そしてチタン、タンタル、モリブデン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、クロムおよびこれらの混合物からなる群より選ばれた遷移金属である。タングステンを含む金属は、微粒子先駆体中に該先駆体の少なくとも5重量%存在している。その量は、微粒子先駆体の、好ましくは少なくとも10重量%、より好ましくは少なくとも20重量%、そして最も好ましくは少なくとも30重量%から好ましくは90重量%以下である。

先駆体炭化物は、適当には、遷移金属炭化物たとえばTi, W, Ta, V, Hf, Nb, Zr, MoおよびCrの炭化物であり、ここにおいて遷移金属の原子価は2、3または4であり、炭素の原子価は-4である。例えば、モノタングステン炭化物-VIII族金属粉末を生成するとき、および特にモノタングステン炭化物-コバルト粉末を生成するときは炭化物は、好ましくはWC, W_2C , あるいはこれらの混合物である。先駆体炭化物は、また、適当には、固溶体遷移金属化合物、例えば(W, Ti, Ta) $_x$ C; (Ti, Ta) $_x$ C; (W, Ti) $_x$ Cあるいは(W, Ta) $_x$ C, ここで「x」は1ないし2である。望ましくは、先駆体炭化物の少なくとも25重量%は遷移金属化合物よりなっている、ここで、該炭化物の遷移金属の原子価は、以下の炭化物中の遷移金属の原子価よりも低い: モノタングステン炭化物(WC), モノチタン炭化物(TiC), モノタンタル炭化物(TaC), モノバナジウム炭化物(VC), モノハフニウム炭化物(HfC), モノニオブ炭化物(NbC), モノジルコニウム炭化物(ZrC), ジモリブデン炭

化物(Mo₂C), トリクロム炭化物(Cr₃C₂)あるいはこれらの固溶体。より好ましくは、低原子価炭化物の量は先駆体炭化物の量は先駆体炭化物の、少なくとも30重量%、さらにより好ましくは、少なくとも40重量%、そして最も好ましくは少なくとも50重量%である。

先駆体炭化物は望ましくは、微粒子先駆体中に微粒子先駆体の少なくとも20重量%の量で存在すればよい。その量は好ましくは、微粒子先駆体の少なくとも30重量%、より好ましくは少なくとも35重量%、そして最も好ましくは少なくとも50重量%から好ましくは多くとも90重量%である。

微粒子先駆体は、また、VIII族金属を含んでいてもよく、それは典型的には還元型である。例えば、VIII族金属は金属、金属固溶体状金属、炭化物、あるいは

(12)

特表2000-512688

炭化物合金、例えばWC-Co粉末の場合、 $\text{Co}_3\text{W}_2\text{C}$ および $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ 中の金属の型で存在し得る。微粒子先駆体は遊離炭素を含んでいてもよい。遊離炭素は一般的に、後に記載する微粒子先駆体の形成時の残渣である。

WC-コバルト金属粉末が生成する場合における、本発明の第一の様相の好ましい態様において、微粒子先駆体は、望ましくは、タングステン、ジタングステン炭化物およびモノタングステン炭化物よりなる。タングstenは、典型的には微粒子先駆体の重量を基にして25から70重量%、より典型的には40から60重量%の量で存在し、ジタングステン炭化物は典型的には25から75重量%まで、より典型的には40から60重量%までの量で存在し、そしてモノタングステン炭化物は典型的には5から50重量%ま

で、より典型的には15から40重量%までの量で存在する。

添加剤の加熱（反応）中に、望ましくない粒子成長の原因となる水蒸気の発生を最小限にするか避けるために、微粒子先駆体は、好ましくは微粒子先駆体の2.5重量%以下、より好ましくは2重量%以下、そして最も好ましくは1重量%以下の酸素含量を有する。小径の遷移金属炭化物-VIII族金属粉末の製造を促進するために微粒子先駆体は、望ましくは、直径 $1.0\mu\text{m}$ 以下または同等の粒子径を有する。該粒子は、好ましくは直径最大限0.5、より好ましくは最大限 $0.4\mu\text{m}$ 、および最も好ましくは最大限 $0.2\mu\text{m}$ から好ましくは少なくとも0.01、より好ましくは少なくとも0.02、そして最も好ましくは少なくとも $0.05\mu\text{m}$ であった。

第二の様相の微粒子先駆体：

本発明の第二の様相の微粒子先駆体は、チタン、タンタル、モリブデン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、クロムおよびこれらの混合物からなる群より選ばれた遷移金属の先駆体炭化物よりなり、ここにおいて微粒子先駆体の化学量論量は第一の様相で記載したものと同一である。

第二様相の先駆体炭化物は、第二様相の先駆体炭化物はタングstenをふくまないこと以外は、第一様相の先駆体炭化物と同じである。即ち、該先駆体炭化物は金属を含まずタングstenを含む炭化物を含まない。

先駆体炭化物は微粒子先駆体の全てよりなり得るが、しかし微粒子先駆体の10

(13)

特表2000-512688

0重量%以下から50重量%以上量で存在することが好ましい。例えば、チタン、タンタル、モリブデン、ジルコ

ニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、クロムおよびこれらの混合物よりなる群から選択された遷移金属が微粒子先驱体の1から50重量%の量で存在していることが好ましい。該遷移金属は、前述した金属の固溶体金属であり得る。本発明の本様相の微粒子先驱体は第一様相の微粒子先驱体について記載したようなVI II族金属および遊離炭素を含んでいてもよい。更に、本発明の本様相の微粒子先驱体は、好ましくは、粒子先驱体の第一様相で前記したように酸素および粒子径を有する。

微粒子先驱体はいかなる常法によっても生成されることができる、例えば、炭素および/または水素による還元、および酸素を含む遷移金属化合物の加炭、ここで本化合物の遷移金属は、タングステン、チタン、タンタル、モリブデン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、クロムまたはこれらの混合物である。ここにおいて、還元は化合物から酸素の除却であり、加炭は後に述べる通りである。好ましくは該遷移金属化合物は遷移金属酸化物、酸（例えば、タングステン酸）あるいはアンモニア化合物（例えば、パラタングステン酸アンモニウム）である。固溶化金属炭化物を製造するためには、遷移金属酸化物は、上記した遷移金属の一つ以上の酸化物である。酸化物あるいは少なくとも二つの遷移金属の酸化物の原料は二つの遷移金属の別々の酸化物粉末、あるいは二つまたはそれ以上の遷移金属を含む単一の多金属合金酸化物を含む。遷移金属酸化物は、好ましくは、金属の単一酸化物、例えば三酸化タングステン(WO_3)、二酸化チタン(TiO_2)および五酸化ニタンタル(Ta_2O_5)である。

酸化タングステンの望ましい原料は、直径 $25\mu m$ 以下または同等の粒子を有する。この大きさの好ましい粒子、 WO_3 は、GTEプロダクツ社より、商品名「TIO-3」で販売されている。メタタングステン酸、パラタングステン酸アンモニウムあるいはその他のタングステン酸化物のような材料は WO_3 の代わりに使用することができる。Velsicol Chemical Corp.シカゴ、イリノイの「TITANOX」

(14)

特表2000-512688

」は TiO_2 の好ましい原料である。

「TITANOX」は銳維石および金紅石の結晶形の両者に含まれる TiO_2 からなるVesicolの一連の白色色素の商標名である。いくつかの「TITANOX」シリーズの色素は硫酸カルシウムで希釈されているが、これらの希釈された色素は本発明の使用には適さない。 Ta_2O_5 好ましい原料は、325メッシュ($45\mu\text{m}$)以下のサイズで99%純度以上のものであり、Aldrich Chemical Co Milwaukee, Wisconsinにより販売されている。その他の金属酸化物はこれと比較し得る純度および粒径のものでなければならない。

好ましくは、微粒子先驱体は前記した遷移金属化合物を炭素の還元原料と共に、非酸化ならびに水素不在の雰囲気の下で、遷移金属化合物を微粒子先驱体に還元するに十分な時間、温度で加熱することにより形成される。温度は、所望の遷移金属化合物の形成が熱力学的に好ましい温度である。

炭素の還元原料は好ましくは微粒子炭素材料、例えばカーボンブラックまたはアセチレンブラックである。特に好ましいアセチレンカーボンブラックは、Chevron Chemical社から商品名「SHAWINIGAN」で市販されている。しかし、他の炭素個体原料も

適していることが予想される。加うるに、他の炭素原料、例えば有機高分子、炭水化物および炭化水素は微粒子炭素材料の全部または一部の代わりに有用であろう。特定の表面積30ないし $90\text{m}^2/\text{g}$ を有するカーボンブラックは本発明に適していることが見いだされた。

炭素の還元原料は、前記した微粒子先驱体を形成するに十分な量を使用される。炭素の量は望ましくは、化学量論的量の60重量%から120重量%の範囲の量であり、その化学量論的量は前記した微粒子先驱体の化学量論的量に近似している。即ち炭素の化学量論的量は、酸素を含有する化合物（例えば WO_3 ）、および、もし存在するならばVIII族金属原料（例えば Co_3O_4 ）の存在で酸素と反応して一酸化炭素（即ち還元反応）を生成する炭素量、そして他の還元剤、例えば水素が存在しないで、所望の化学量論的量の炭化物（例えば、WC）に遷移金属化合物（例えば、 WO_3 ）を加炭する、炭素の量である。

(15)

特表2000-512688

VIII族金属(例えば、Fe、CoおよびNi)の原料は酸素を含有する遷移金属化合物と一緒に、混合し、加熱しそして還元することができる。適切なVIII族金属原料および該原料の量は前記した場合と同じである。好ましい原料はVIII族金属の酸化物(例えば、NiOまたは Co_3O_4)である。

温度は、所望の化学量論を有する遷移金属炭化物の生成が熱力学的に良好である(即ち、該炭化物を生成する反応の自由エネルギーが負である)ような温度に、望ましくは、等しい。反応温度は、いずれの所定の反応産物の融点より、小さくなくてはならな

い。モノタングステン炭化物に対しては、少なくとも1273Kの反応温度が有用であると考えられる。そして1673Kから2673Kの温度が好ましく、1823Kないし2673Kの温度はより好ましい。加熱速度10,000Kないし100,000,000K/秒が採用される場合、下記で考案する飛沫同伴法によって、反応温度は1873ないし2423Kで充分である。以下の特定の反応産物の生成の自由エネルギーが、反応産物の生成に必要な最終混合物の成分形成の自由エネルギーよりも小であるような、およその最小温度は以下の通りである:炭化タングステン(WC)950K;炭化チタン(TiC)1555K;炭化タンタル(TaC)1381K;炭化バナジウム(VC)932K;炭化ハフニウム(HfC)1934K;炭化ニオブ(NbC)1228K;炭化ジルコニウム(ZrC)1930K;炭化ジモリブデン(Mo_2C)742Kおよび二酸化三クロム(Cr_2O_3)1383K。

反応中の反応温度、時間は加熱速度および反応温度に部分的に依存する、しかし酸素含有遷移金属化合物の、少なくとも、主要部(即ち、望ましくは90重量%より大)を還元するに充分な高さでなければならない。時間は好しくは加熱方法、加熱速度、反応温度および最終的な所望の粒子径によるが、0.1秒から1/2時間である。しかしながら、反応温度、反応時間および加熱速度の組み合わせがどのように選択されたとしても、酸素を含有する該遷移金属化合物を、前記したように微粒子先驱体に変換するに適していなければならない。

微粒子先驱体は、好ましくは、以下に記載した急速炭素熱還元 (Carbothermal Reduction) 法、および米国特許第5,380,688

(15)

特許2000-512688

号に詳細に記載されている方法により製造される。該米国特許は、ここに、文献としてとり入れられる。

'688特許に記載された方法による微粒子先駆体の製造において、還元炭素（例えば、アセチレンブラック）の量は酸素を含有する遷移金属（例えば、 WO_3 ）と混合される。使用される炭素の量は前記したのと同じである。VIII族金属（例えば、 Co_3O_4 ）原料の量は、該炭素および遷移金属化合物と混合することもできる。反応物（例えば、 WO_3 、C、および所望により Co_3O_4 ）はV-ブレンダー、ジェットミルおよびボールミルのような常法により混合することができ、後者は、炭化タングステン-コバルト砕碎媒体のような適当な砕碎媒体を含む。

反応物は次いで、非酸化雰囲気中で100ないし100,000,000K/秒の速さで好ましくは加熱される（即ち、急速炭素熱還元）。一般に、反応物を室温から反応温度に加熱するための加熱速度は、好ましくは、少なくとも、100ないし10,000K/秒のオーダーであり、最適には10,000ないし100,000,000K/秒のオーダーである。

急速炭素熱還元は'688特許に記載されているような、滴下または飛沫同伴法により行うことができる。滴下方法では、誘導炉の高熱域を、更に以下に記載するように、所望の反応温度にもっていき、流動する非酸化ガス雰囲気、例えばアルゴン、条件下で30分間平衡化する。一定量の反応物（例えば、 WO_3 、Cおよび、所望により Co_3O_4 ）は炉の高温域にあるグラファイトのつぼ中に滴下する。反応の程度は、時間単位でつぼ中の反応副生物一酸化

化炭素レベルを測定することによってモニターする。一酸化炭素レベルがそのベースライン値まで低下したとき、反応は過剰と推測される。反応が過剰と推測された後、つぼと反応産物を元の温度、例えば室温に戻し粒子のアグロメレーションおよび粒子の成長を十分に最小にするように、できるだけ急速に冷却する。

この滴下法における加熱速度は100K/秒から10,000K/秒と測定された。滴下法においては、典型的な好ましい滞留時間は、反応時間1773K/秒、加熱速度100ないし10,000K/秒について、5分から2時間であった。

急速炭素熱工程は、米国特許第5,380,688号に記載の飛沫同伴方法により行わ

(17)

特表2000-512688

れる。飛沫同伴法は、米国特許第5,110,565号に開示されている垂直グラフアイ
ト管反応炉の使用を含む。本特許は、ここに文献として取り入れられる。反応物
をフィードホッパーに入れ、非酸化ガス、例えばアルゴン、を流し、混合物を飛
沫同伴し、粉霧状で炉の反応器に運ぶ。粉末あるいは粒子混合物は、10,000と10
0,000,000K/秒の間の速さで反応室内で直ちに加熱され、その間炉中の微粒子の
平均滞留時間を秒のオーダーにする。飛沫同伴法に於ては、反応温度1823Kある
いはそれ以上、加熱速度10,000ないし100,000,000K/秒に対し、滞留時間0.2な
いし10秒が好ましい。より高い加熱速度では、滞留時間が実質的に10秒以上では
、微粒子産物よりもむしろ望ましくない焼結凝集体が製造されてしまう。反応器
の加熱領域を活性化するためには、流動ガスが粉末を、水冷ステンレススチー
ルジャケットに導入し、粉末を283K以下に急速に冷却する。飛沫同伴法は、滴
下法よりもより小径の微粒子を製造することが示されたので、好ましい方法であ
る。

上記方法の反応温度、滞留時間および加熱速度は得られた微粒子先驱体の粒子
径を制御する主要パラメーターであった。それらは、金属と金属炭化物粒子を形
成するための核生成速度および一度生成したこれら粒子の成長速度の両者に影響
して、そのようになるのである。例えば粒子が大まかな球状であったと仮定して
、出発物質が産物に変換されるのが比較的一定の容積率でおこるとすれば、粒子
の成長速度は滞留時間の立方根に比例するはずである。生成される微粒子先驱体
の粒子径を最小にするためには、反応温度、加熱速度および滞留時間を、粒子成
長速度よりも高い、および好ましくは著しくより高い、粒子核生成速度を生じる
ように選択しなければならない。

遷移金属炭化物-VIII族金属粉末、微粒子先驱体の混合物、VIII族金属粉末原
料および炭素の最終原料を生成するためには、水素-含有雰囲気下1173Kから17
73Kの温度で、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末を生成するために十分な時間加
熱される、その際少なくとも微粒子先驱体の25重量%が、遷移金属炭化物-VIII
族金属粉末を生成するように加炭される。該加熱および続く加炭は、以下、仕上
げまたは仕上げ反応と称する。微粒子先驱体の混合物、VIII族金属原料および最

(18)

特表2000-512688

終炭素は、以下、仕上げ混合物と称する。

仕上げ中に、先駆体炭化物の加炭が生じる。ここで、加炭とは、炭素と他の元素との化学的結合を云う。ここで、その他の元素は、

例えば、遷移金属と反応して炭化物を生じる（例えば、 $W+C=WC$ または W_2C ）炭素種、および炭化物の遷移金属と反応し、次いで、炭化物を生じる炭素種、ここで遷移金属は高原子価を有している（例えば、 $W_2C+C=WC$ ）。仕上げの間、水素および／または炭素による還元（例えば、 $WO_3+3H_2=W+3H_2O$; $WO_3+3C=W+3CO$ ）がおこる。炭素の脱離は水素との反応により生じ、例えば、メタンを生成する。好ましくは、少なくとも上記反応の2つが、仕上げ中に生じる、より好ましくは、上記の全ての反応が仕上げ中におこる。

仕上げ混合物を生じるための混合はいずれの常法の混合技術で行われ、例えば、公知のリボンブレンダー、ローラーミル、垂直スクリュミキサー、流動床ゾーンミキサー、例えば商品名「FORBERG」で販売されているものがある。

仕上げ混合は仕上げ反応中、静的または動的に行われる。好ましくは、仕上げ反応はロータリーグラファイトるつぼ反応器中で仕上げ混合をタンブリングによって行われる。加熱中に仕上げ混

合に伝達する動きに適したその他の装置はロータリー煅焼炉、流

動床および振動流動床を含む。仕上げ混合物の加熱は種種の方法、例えば、ロータリーグラファイト坩堝の誘導加熱によって行うことができる。

水素含有気は、不活性ガス、例えばアルゴンとのバランスで、少なくとも1モル%の水素を含むとよい。アルゴン中3-7モル%の水素を含む気体が特に適している。気体は、ガス状副産物、例えば一酸化炭素および水蒸気を除去するために流動気流である

ことが好ましい。

仕上げ反応中の反応温度は、典型的には900℃ (1173K) から1450℃ (1723K) である。反応の温度は、産物の粒子径を操作するのに使われる。ここでより高い

(19)

特表2000-512688

温度は一般に、より大きな粒径の産物を導く。仕上げ工程は、典型的には、10分から2時間の間行われる。仕上げ反応を行うのに使われる温度が低ければ、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末を生成する時間が長くなる。

仕上げ工程は、仕上げ混合物が産物を少なくとも遷移金属炭化物-VIII族金属粉末が95重量%、生じるまで行われる。より好ましくは、産物は遷移金属炭化物-VIII族金属粉末の少なくとも98重量%である。最も好ましくは遷移金属炭化物-VIII族金属粉末の少なくとも99重量%である。不純物が遷移金属炭化物-VIII族金属粉末中に、例えば遷移金属、遊離炭素あるいは遷移金属炭化物-VIII族金属-炭素合金、例えば $\text{Co}_3\text{W}_2\text{C}$ および $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ が存在する。粉末には、ごく少量の遊離炭素、例えば全粉末重量の0.2%以下で存在することが、望ましい。好ましくは、遊離炭素は全粉末重量の最大限0.15%である。遷移金属および合金不純物の量は、Elements of X-ray Diffraction, B.D.Cullity, Addison-Wesley, Reading MA, 1956に記載されている粉末X線回折検出限界以下であることが好ましい。本文献の対応部分は、ここに文献としてとり入れられている。

前期方法により生成した遷移金属炭化物-VIII族金属は、実質的に分離している粒子の遷移金属炭化物および分離している粒子のVIII族金属から成り立っている、ここで実質的とは少な

くとも50%の数の粒子が分離粒子であることを意味する。粒子は、他の粒子と結合していないとき分離している。分離している粒子の数が望ましくは60%以上、より好ましくは75%以上、さらにより好ましくは90%以上、そして最も好ましくは95%以上である。該粒子は均一かつ緊密に遷移金属炭化物-VIII族金属粉末中に混合されている。分離している粒子の量は電子顕微鏡で直接測定することができる。

一般的に、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末粒子は等軸 (equiaxed) である。ここで、等軸とは平均アスペクト比最大限1.5である粒子を云い、ここでアスペクト比は、電子顕微鏡で測定した粒子の最大および最小長さの比である。平均アスペクト比は、好ましくは最大限1.2である。該粒子は望ましくは、実質的にすべての粒子が最大限直径0.4 μm である粒子径を有している。実質的に全ての粒

(20)

特表2000-512688

子は好ましくは最大限直径 $0.3\mu\text{m}$ であり、より好ましくは最大限 $0.2\mu\text{m}$ である。該粒子は、また、実質的には全ての粒子が、好ましくは少なくとも直径 $0.01\mu\text{m}$ 、より好ましくは少なくとも $0.05\mu\text{m}$ 、そして最も好ましくは少なくとも $0.1\mu\text{m}$ の直径である粒子サイズを有している。上記したアスペクト比および粒子径は電子顕微鏡を使って粒子数を直接測定することにより決定することができる。実質的に全てが、正にここで使ったように、少なくとも95%の数の粒子が特定の粒子径の範囲内にある。また、本質的に、粒子の全てが、正しく特定の粒子径の範囲内にある。本質的に全てが、正にここで使ったように、少なくとも99%の数の粒子が特定の粒子径の範囲内にある。

粉末遷移金属炭化物は、タングステン、チタン、タンタル、モリブデン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、クロム、これらの固溶体およびこれらの混合物からなる群の炭化物より選ばれたものである。好ましくは遷移金属炭化物は炭化モノタングステン(WC)、WC含有固溶体例えばWC-TiC-TaCあるいはこれらの混合物である。最も好ましくは、遷移金属炭化物は炭化モノタングステンである。

好適な実施態様において、粉末は、直径が最大限 $0.4\mu\text{m}$ の粒子サイズ、コバルト濃度が少なくとも粉末の1重量%を有する、WC-コバルト粉末である。該粉末は、また、好ましくは、直径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する。該粉末は、より更に好ましくは、最大限直径 $0.2\mu\text{m}$ の粒子径を有する。

以下の実施例は単に例示のためであり、いずれにせよ本発明を限定的に解釈するものではない。

実施例

以下の実施例において、「微量濃度」については5重量%以下に等しく、「小濃度」は5から25重量%以下に等しく、そして「大濃度」は少なくとも25重量%に等しい。

以下の実施例における粒子サイズは、 $50,000\times$ の走査電子顕微鏡像でランダムにおよそ100粒子をとり、直径を測定した結晶平均数直径である。

実施例 1

(21)

特表2000-512688

タングステン炭化物-含有先驱体を上記した飛沫同伴法を用いて製造した。ここで、反応温度は1550℃ (1823K) に保持し、雰囲気はアルゴン、反応時間は2ないし4秒、加熱速度は10,000ないし100,000,000K/秒で、反応微粒子混合物はTO-3、(WO₃)が84.7重量部で、炭素原料としてChevronアセチレンブラックが15.3重量部、からなっている。得られた微粒子先驱体250gを、ウレタンライニングの1-lit. ボールミルでWC-Co粉砕媒体5mmで30分間ホモジナイズし、30-メッシュスクリーンを通して篩にかけ、更に30分間粉砕しそして再び30-メッシュスクリーンで篩にかけた。ホモゲナイズした微粒子先驱体は、Leco Corp. (St. Joseph, MI)製装置を用いた燃焼分析により、炭素1.29重量%および酸素4.12重量%を含んでいた。

微粒子先驱体86.1重量部(pbw)、Chevronアセチレンブラック3.6ppwおよびCo₃O₄ (#22, 164-3, Aldrich Chemicals, Milwaukee, Wisconsin)を微粒子先驱体のホモゲナイズ法として記載した同じ粉砕処理を用いて、一緒に粉砕し、最終混合物を得た。最終混合物は処方して、炭素濃度約5.64重量%に相当するWC/Coの重量比92/8の産物を得た。

最終混合物50gを石英ボートにのせ、ボートを仕上げ反応を行うために管状炉に入れた。仕上げ反応は、アルゴン中水素5モル%の流動気流中で1100℃ (1373K)、120分間、行った。仕上げ反応からの産物はX線回折に示すようなWCおよびCoを含有している。最終WC-Co産物中に含まれる酸素および炭素含量は、燃焼分析測定により、夫々、0.14重量%および5.68重量%であった。5.68

重量%は所望の化学量論的におよそ同じ炭素濃度であった。製品の走査電子顕微鏡分析は平均粒子径0.1μmを示した。

実施例 2

微粒子先驱体86.6重量部、炭素3.0重量部、およびCo₃O₄が10.3重量部からなる最終混合物および仕上げ温度950℃ (1373K) であった以外は、実施例1を繰り返した。最終混合物についての処方はWC/Co重量比92/8を有する製品が形成されたのに基いた。最終産物は酸素および炭素含有量が夫々、0.29重量%および5.70重量%、平均粒子径0.1μm、大濃度のWCおよび小濃度のCoを有する。

(22)

特表2000-512688

実施例 3

実施例 2 を、仕上げ反応時間が12分であった以外は、同様に行った。最終製品の酸素および炭素レベルは夫々0.16および5.82重量%であった。X線回折分析の結果は最終製品は大濃度のWCおよび小濃度のCoを有することを示した。

実施例 4

実施例 4 においては、所望の産物はWC、WC-TiC-TaC固溶体およびコバルト金属粉末であり、全体として粉末の化学組成として8(WC) : 1(WC-TiC-TaC) : 1(Co)からなる。遊離炭素が存在しないので、所望の粉末産物は炭素濃度7.2重量%を有する。固溶体はおおよそ等重量の炭化物を含む。即ち、固溶体に対する分子量は、

おおよそ (WC-3.25(TiC)-TaC) であった。

トリ酸化タングステン(Scopino Yellow Oxide, TACOW Trade Consultants, Ltd. Hockessin, Delawareより入手)、ペンタ酸化タンタル(Zhuzhou-Grade Ta_2O_5 , TACOW Trade Consultants, Ltd. より入手)、ジ酸化チタン(Kronos K3020, Matteson-Ridolfi, Riverview, Michiganより入手)およびカーボンブラック(Chevronアセチレンブラック)をボールミルで混合した。得られた反応混合物は14.78kg WO_3 、1.79kg Ta_2O_5 、2.08kg TiO_2 および3.95kgカーボンブラックを含有し、そしてこれを直径0.5インチ (12.7mm) WC-6% Co粉砕媒体400lbs. を含む40ガロンボールミルで1時間ボールミル粉砕を行った。ボールミル粉砕後、該混合物を荒いスクリーン (8メッシュ、2.36mm) を通して、ミル媒体を除去した。

該混合物22kgを米国特許第5,110,565号および第5,380,688号に開示された型の垂直グラファイト管状炉の供給ホッパーに負荷した。炉管は長さ3.35m、内径15.2cmであった。供給ホッパーはツインスクリュウのロス・イン・ウエイトフィーダーにより炉の冷却反応運搬装置に接続されていた。反応運搬装置は内径1.3cmで、冷却ジャケットをとおして水流によりおおよそ283Kの温度に保持されていた。供給ホッパーに混合物が負荷された後、炉管の反応室の外壁に見える光高温計により計って30分間温度2083Kに炉管を保持した。アルゴンガスを反応運搬装置に3 scfm (85.05slm) で吹き込んだ。

(23)

特表2000-512688

反応混合物を供給ホッパーから冷却反応運搬装置に10kg/時 (22lbs/時) ツインスクリーフフィーダーにより供給した。ア

ルゴンガス流が微粒子混合物を飛沫同伴し、噴霧状態で反応室に運搬する。微粒子混合物は直ちに反応室で約10,000ないし100,000,000K/秒で加熱され炭素熱還元反応が生じる。該混合物の炉内の平均滞留時間は3から4秒の間であった。

反応室から出た後、アルゴン流および一酸化炭素（炭素熱還元反応の間に発生する）ガス混合物が微粒子先驱体を水冷ステンレススチールジャケット中に運び先驱体を急速に283K以下に冷却する。反応器を出た後、先驱体はステンレススチールドラムに設置されたプラスチックバッグ内に集められる。先驱体は実施例1に記載されたボールミルを用いてホモジナイズされた。ホモジナイズされた先驱体は酸素2.39重量%および炭素6.78重量%を含有する。

先驱体87.1重量部、炭素3.0重量部、および Co_3O_4 の9.9重量部を含有する最終混合物は実施例1に記載されたと同じ破砕処理を受けた。

最終混合物50gをグラファイトトレイに置き、仕上げ反応を行うためトレイをグラファイト炉に入れた。仕上げ反応は1350℃ (1423K) で60分間アルゴン中水素5モル%の気流中で行った。仕上げ反応からの産物は、X線回折で測定された結果、WC、立体固溶体WC-TiC-TaC炭化物およびCoを含有する。最終産物中の酸素および炭素含量は夫々、0.19重量%および6.60重量%であった。産物の走査電子顕微鏡は粒子径は $0.3\mu\text{m}$ であった。製品は化学量論量より少ない炭素濃度を有していた(7.2重量%)。

実施例 5

実施例5-7において、所望の産物はWC、WC-TiC-TaC固溶体およびNi金属粉末であって、ここにおいて粉末の化学的組成は全体として分子量比8(WC):1(WC-TiC-TaC):1(Ni)を有する。遊離炭素が存在しないので、所望の粉末産物は炭素濃度7.2重量%を有する。固溶体は約等量の炭化物を含有する。即ち、固溶体の分子量比はおおよそ(WC-3.25(TiC)-TaC)であった。

実施例4を、最終混合物が先驱体88.0重量部、炭素2.5重量部、およびNiOが9.

(24)

特表2000-512688

5重量部であり、仕上げ温度が1250℃ (1523K) である以外、同じ条件で繰り返した。

製品はX線回折により測定した結果、WC、NiおよびWC-TiC-TaC固溶体を含有する。酸素含量は0.95重量%、炭素含量は7.05重量%であった。炭素含量は所望の化学量論的量 (7.2重量%) に近似していた。粒子径は0.1ないし0.2 μ mであった。

実施例 6

実施例 5 を、最終混合物が先駆体87.5重量部、炭素3.0重量部、およびNiOが9.5重量部である以外、同じ条件で繰り返した。

製品はX線回折により測定した結果、WC、NiおよびWC-TiC-TaC固溶体を含有する。酸素含量は0.70重量%、炭素含量は7.34重量%であった。炭素含量は所望の化学量論的量 (7.2重量%) に近似していた。粒子径は0.1ないし0.2 μ mであった。

実施例 7

実施例 6 を、仕上げ温度が1350℃ (1623K) である以外、同じ条件で繰り返した。

製品はX線回折により測定した結果、WC、NiおよびWC-TiC-TaC固溶体を含有する。酸素含量は0.15重量%、炭素含量は6.90重量%であった。炭素含量は所望の化学量論的量 (7.2重量%) より低かった。粒子径は0.2 μ mであった。上記の全ての実施例について、製品の炭素濃度は最終混合物の炭素量、反応温度および、ある程度ではあるが、反応時間により調節可能であった。至的反応パラメーターは経験的に決定可能であった。

(25)

特表2000-512688

【図1】

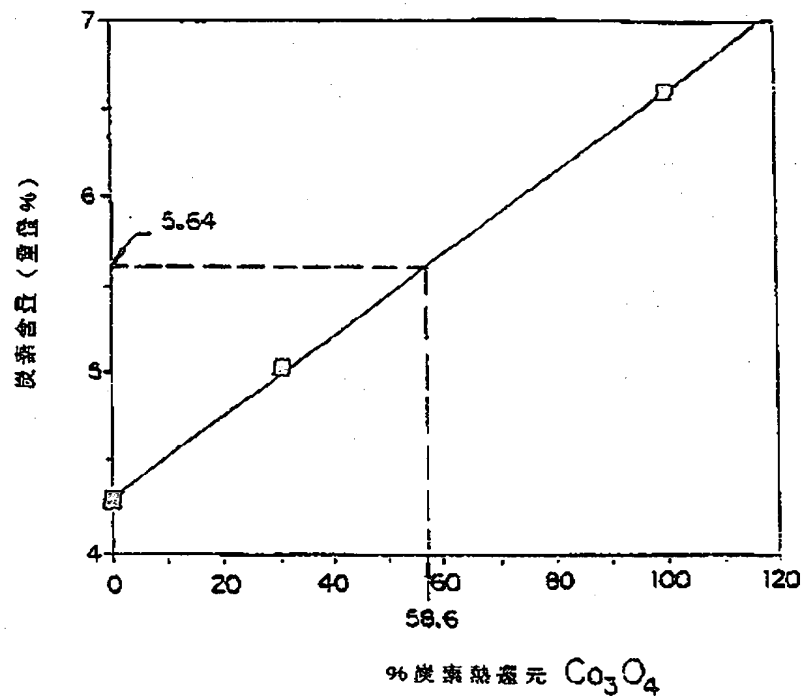


FIG 1

(26)

特表2000-512688

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成10年4月23日(1998.4.23)

【補正内容】

請求の範囲

1. 炭素の最終原料と、VIII族金属の酸化物粉末と、微粒子先驱体との混合物であつて、上記酸化物は鉄、コバルト、ニッケル、およびこれらの混合物からなる群より選択され、上記微粒子先驱体は、タングステンを含む金属とタングステン；チタン；タンタル；モリブデン；ジルコニウム；ハフニウム；バナジウム；ニオブ；クロムおよびこれらの混合物から成る群から選ばれた遷移金属の炭化物を含む先驱体炭化物とを含む上記混合物を1173Kから1773Kの温度に、水素含有雰囲気の下で、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末を形成されるに十分な時間加熱することによりなり、その生成物において、上記先驱体炭化物の少なくとも25重量%が加炭され、しかも遷移金属炭化物-VIII族金属粉末が、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末の少なくとも0.25重量%ないし多くとも50重量%のVIII族金属を含有し、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末が、粒子の数の95%が多くとも直径 $0.4\mu\text{m}$ のサイズを有する粒子からなる遷移金属炭化物-VIII族金属粉末の製造方法。

2. 微粒子先驱体が以下により形成される請求項1記載の方法：

(A) 酸素を含有する遷移金属化合物を炭素の還元原料と共に、非酸化かつ水素不含有の雰囲気下で、遷移金属化合物が炭化物先驱体に還元されるのに十分な時間加熱するに際し、遷移金属化合物は、タングステン、チタン、タンタル、モリブデン、ジル

コニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、クロムおよびそれらの混合物からなる群より選択された遷移金属を含有する。

3. 微粒子先驱体が多くとも、該先驱体の2.5重量%の酸素を含有する請求項1記載の方法。

4. 微粒子先驱体が多くとも、 $0.4\mu\text{m}$ の直径の粒子のサイズを有する請求項1記載の方法。

(27)

特表2000-512688

5. 遷移金属炭化物が炭化モノタングステンであり、微粒子先驱体が炭化ジタングステン、タングステン金属および炭化モノタングステンを含む請求項1記載の方法。
6. 遷移金属炭化物-金属粉末が炭化モノタングステン-コバルト粉末よりなる請求項5記載の方法。
7. 粒子の数の95%が少なくとも直径 $0.1\mu\text{m}$ のサイズを有する請求項6記載の方法。
8. 水素含有雰囲気が少なくとも水素1モル%を含有する請求項1記載の方法。
9. 該雰囲気がアルゴンガス中水素5モル%の混合物である請求項8記載の方法。
10. 遷移金属炭化物-VIII族金属粉末の遷移金属炭化物がWC-TiC-TaC固溶体炭化物である請求項1記載の方法。
11. 鉄、コバルト、ニッケル、およびこれらの混合物からなる群より選択されたVIII族金属の酸化物が遷移金属化合物と混合されそして加熱されることよりなる請求項2記載の方法。
12. 非酸化雰囲気がアルゴンである請求項2記載の方法。
13. 工程(A)の加熱が $100\text{K}/\text{秒}$ と $100,000,000\text{K}/\text{秒}$ の間の速

度で行われる請求項2記載の方法。

14. 炭素の最終原料と、VIII族金属の酸化物と、微粒子先驱体との混合物であって、上記酸化物の金属は鉄、コバルト、ニッケルおよびこれらの混合物からなる群より選択され、上記先驱体は、チタン；タンタル；モリブデン；ジルコニウム；ハフニウム；バナジウム；ニオブ；クロムおよびこれらの混合物から成る群から選ばれた遷移金属の炭化物を含む先驱体炭化物を含有するものである上記混合物を 1173K から 1773K の温度に、水素含有雰囲気の下で、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末を形成するに十分な時間加熱することによりなり、この生成物において、少なくとも先驱体炭化物の25重量%が加炭され、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末が、遷移金属炭化物-VIII族金属粉末の少なくとも0.25重量%ないし多くとも

(28)

特表2000-512688

50重量%のVIII族金属を含有し、また遷移金属炭化物-VIII族金属粉末は、粒子の数の95%が多くとも直径 $0.4\mu\text{m}$ のサイズを有する粒子からなる遷移金属炭化物-VIII族金属粉末の製造方法。

15. 請求項14記載の方法であって、微粒子先驱体が以下により形成される：即ち

(A) 酸素を含有する遷移金属化合物を炭素の還元原料と共に、非酸化雰囲気下で、遷移金属化合物が炭化物先驱体に還元されるのに十分な時間加熱するに際し、加熱が10,000ないし100,000,000K/秒の速度で遂行され、遷移金属化合物は、チタン、タンタル、モリブデン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、クロムおよびそれらの混合物からなる群より選択された

遷移金属を含有する。

16. 微粒子先驱体が、チタン、タンタル、モリブデン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、クロムおよびそれらの混合物からなる群より選択された遷移金属を含有する請求項14記載の方法。

17. 微粒子先驱体がVIII族金属粉末原料を含有する請求項14記載の方法。

18. 前記各請求項のいずれか一の方法により得られ得る遷移金属炭化物-VIII族金属粉末。

(29)

特表2000-512688

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US97/02640
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(6) : C04B 33/36; C32C 19/08 US CL : 75/ 240, 252, 351, 363, 369; 148/ 207, 237; 423/ 440 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 75/ 240, 242, 246, 252, 351, 363, 369; 148/ 207, 237; 423/ 440 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3,713,789 A (RAMOVIST) 30 January 1973, column 3, line 15 to column 7, line 24.	21-26
Y		1-20
Y	US 3,732,091 (PARIS et al.) 08 May 1973, column 6, lines 49-63.	21-26
X	US 5,380,688 (DUNMEAD et al.) 10 January 1995, see entire document.	1-26
Y,P	US 5,584,907 (MUHAMMED et al.) 17 December 1996, column 3, lines 5-10.	1-20
Y	USHJIMA, K., et al., Mechanism of WC Formation from WO3 with Added Co3O4 and C, Japan Metal Society Journal, 1978, vol. 42, no. 9, especially page 8.	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier documents published on or after the international filing date "L" documents which may throw doubts on priority claim(s) on which is due to establish the publication date of another citation or other special reasons for specifying "O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the examination but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combinations being obvious to a person skilled in the art "A" documents members of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 AUGUST 1997		Date of mailing of the international search report 26 SEP 1997
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer GEORGE WYSZOMIERSKI Telephone No. (703) 308-2531

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)*

(30)

特表2000-512688

フロントページの続き

(51)Int. Cl.
C 2 2 C 29/08

識別記号

F I
C 0 4 B 35/56

サーマコード (参考)

F

- 2.*** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

The above-mentioned mixture which is the thing containing precursor carbide characterized by providing the following to the temperature of 1173K to 1773K under hydrogen content atmosphere A transition-metals carbide-VIII group metal powder consists of sufficient thing to do for time heating to be formed, and sets to the product. The manufacture method which at least 25% of the weight of the above-mentioned precursor carbide is carburized, and moreover consists of a transition-metals carbide-VIII group metal powder containing at least 0.25 % of the weight or at most 50% of the weight of the VIII group metal of a transition-metals carbide-VIII group metal powder 1. It is the Manufacture Method of Transition-Metals Carbide-VIII Group Metal Powder. (A) The Carbonaceous Last Raw Material VIII group powder raw material The metal with which it is mixture with a particle precursor, the above-mentioned powder raw materials are iron, cobalt, nickel, or such mixture, and the above-mentioned particle precursor contains a tungsten, and tungsten; titanium; tantalum; molybdenum; zirconium; hafnium; vanadium; niobium; it is carbide of transition metals chosen from the group which consists of chromium and such mixture.

2. Method According to Claim 1 by which Particle Precursor is Formed of Following: (A) Transition-Metals Compound Containing Oxygen with Carbonaceous Reduction Raw Material It faces carrying out time heating. the bottom of hydrogen atmosphere un-oxidizing and where it does not contain is enough to return a transition-metals compound to a carbide precursor -- a transition-metals compound The transition metals chosen from the group which consists of a tungsten, titanium, a tantalum, molybdenum, a zirconium, a hafnium, vanadium, niobium, chromium, and those mixture are contained.

3. Way according to claim 1 particle precursor contains 2.5% of the weight of oxygen of this precursor for many.

4. Way according to claim 1 particle precursor consists of many having size of particle with a diameter of 0.4 micrometers.

5. Way according to claim 1 transition-metals carbide is carbonization monochrome tungsten, and particle precursor contains carbonization JITANGU stainless steel, tungsten metal, and carbonization monochrome tungsten.

6. A transition-metals carbide-metal powder is the way according to claim 1 95% of the number of particles consists of a particle to which many have size with a diameter of 0.4 micrometers.

7. Way according to claim 6 transition-metals carbide-metal powder is carbonization monochrome tungsten-cobalt powder.

8. Way according to claim 7 95% of number of particles has size with a diameter of 0.1 micrometers at least.

9. Way according to claim 1 hydrogen content atmosphere contains one mol % of hydrogen at least.

10. this atmosphere -- argon gas Nakamizu -- the method according to claim 9 of being five mol % of the mixture of base

11. The way according to claim 1 solid-solution carbide is WC-TiC-TaC.

12. The method according to claim 2 of consisting of the oxide of iron, cobalt, nickel, and the

VIII group metal chosen from the group which consists of such mixture being mixed with a transition-metals compound, and being heated.

13. The way according to claim 2 a non-oxidizing atmosphere is an argon.

14. The method according to claim 2 by which heating of a process (A) is performed the speed between a 100K/second and a 100,000,000K/second.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

A metal carbide-VIII group metal powder and its manufacturing method this invention relates to the manufacturing method of a transition-metals carbide-VII group metal powder and this powder. Especially this invention relates to tungsten-carbide-cobalt powder.

Metal carbide powder has been used for precise-izing or manufacture of a sintering ghost. For example, the carbonization monochrome tungsten WC is useful to manufacture of the items which are worthy as cutting material, a die, a blast nozzle, and goods like a drill bit. this WC -- although it is made precise to WC/Co cemented carbide by subsequently heating tungsten-carbide powder combining a metal like cobalt when manufacturing the tool, it is general to manufacture of a member

When the particle size of a metal carbide-metal powder decreases, generally the product which turned precisely shows the intensity which increased, and an improved property like the improved opposite abrasiveness. However, if a particle is too small because of those high surface energy, when generating a cemented carbide portion, it becomes the cause which an excessive grain growth starts. Growth of an excessive crystal grain child has a bad influence on a property like intensity. Or can control crystal grain growth a little addition of crystal-grain-growth prevention material, for example, VC and Cr 3C2, or TaC, or by starting manufacture by WC which has a narrow particle size distribution.

Generally the precise-ized metal carbide-metal product (for example, reinforced intensity) which has the improved property was attained by the **-blending of metal carbide and a metal powder. Powdered uniform blending brings about the more homogeneous fine structure with few [generally] faults like the large drop child by the hole of excessive crystal grain growth and a precise-ized object.

Typically, carburizing of a metal tungsten generates monochrome tungsten carbide. The carburizing process of a metal tungsten produces typically WC powder which has 0.8 micrometers or the particle size beyond it, because is because it is difficult to manufacture W metal smaller than this particle diameter. Typically, a tungsten metal cannot be made into a particle smaller than this size, when the limit and tungsten powder of a synthesis method are an ignition quality.

Blending to homogeneity more, the method of having tried which builds smaller WC-cobalt powder (namely, the end of WC-cobalt mixed powder) contains the following.

To the paper names "manufacture of the Co3O4 addition WO3 to WC powder" Ushijima, the Japan Institute of Metals, and 42 volume No.9,871-875 page (1978), the manufacturing method of WC-cobalt powder by carbon heating reduction (carbothermal reduction) of WO3 and Co 3O4 is indicated in existence of the carbon of the form of carbon black and hydrogen. It has 0.6 micrometers of particle diameters, and more than it the end of WC-cobalt mixed powder it generated by this method.

Pollizotti and others (U.S. Pat. No. 4,851,041) brings about the reactant middle product of a high surface field primitively mixed by reduction-disassembly of a suitable mixed metal arrangement compound like a tris (ethylenediamine cobalt) tungsten, and is indicating the WC-Co powder subsequently manufactured by carburizing reduction of an intermediate compound in the CO/CO₂ gas stream. the end of WC-Co mixed powder -- beta CO/W/C solid solvation -- it is indicated [rather than] as what consists of a polyphase composite particle which is a big floc including WC particle (grains) (a particle, particles) which has 10 or the size of 20nm inside of the body